

ОТЗЫВ

Официального оппонента на диссертацию Карпуничкиной Ирины Алексеевны «Электропроводность растворов некоторых ионных жидкостей в диметилформамиде и диметилсульфоксиде», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.4 – физическая химия

Продолжительное время внимание исследователей привлекают ионные жидкости (ИЖ) – соли с температурой плавления ниже 100°C. Благодаря своим уникальным свойствам, таким как низкое давление паров, высокая термическая и электрохимическая стабильность, низкая воспламеняемость, высокая ионная проводимость они находят применение в различных областях: в органическом синтезе, в качестве материалов для электрохимических накопителей и преобразователей энергии, для разделения и выделения веществ, в качестве катализаторов. Несмотря на то, что в последние десятилетия появились многочисленные исследования ионных жидкостей и их смесей с различными растворителями, многие вопросы относительно структуры, агрегации, типа проводимости и другие остаются неясными или дискуссионными. В связи с вышесказанным **актуальность** работы Карпуничкиной И.А., посвященной установлению основных закономерностей влияния температуры и концентрации соли на электропроводность растворов 1-бутил-3-метилимидазолий бис {{(трифторметил) сульфонил} имида, 1-бутил-3-метилпиридиний бис {{(трифторметил) сульфонил} имида, тригексилтетрадецилфосфоний хлорида и тригексилтетрадецилфосфоний бромида в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), не вызывает сомнения.

Данные о температурных и концентрационных зависимостях, энергии активации электропроводности и термодинамических характеристиках ассоциации исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО получены впервые, что придает работе **научную новизну**, и отличаются **практической значимостью**

для оптимизации технологических процессов с использованием ионных жидкостей в неводных растворителях. При проведении эксперимента автором работы было использовано современное оборудование и актуальные на сегодняшний день методики проведения измерений и обработки данных, что подтверждает **достоверность** полученных в диссертации экспериментальных данных.

Диссертационная работа имеет классическую структуру и состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения полученных результатов (Глава 3), заключения, списка цитированной литературы и приложения. Содержание диссертации изложено на 140 страницах и содержит 43 рисунка и 35 таблиц.

Во введении автор формулирует актуальность, научную новизну и практическую значимость диссертационной работы, цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту. Так же описан личный вклад автора, обоснована достоверность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы и публикациях, в которых излагаются основные результаты.

В литературном обзоре, включающем 157 ссылки на первоисточники, опубликованные в основном в 21 веке, представлена информация о составе, свойствах и областях применения ионных жидкостей, рассмотрены зависимости электропроводности растворов от концентрации, температуры и диэлектрических характеристик растворителя, а также существующие теории электропроводности растворов электролитов. Отражено современное состояние исследований электропроводности различных ионных жидкостей в неводных средах. На основании проведенного анализа литературы определены цели и задачи диссертационной работы.

В экспериментальной части приведены характеристики объектов исследования, описание методик измерения удельной электропроводности, плотности растворов, расчета термодинамических характеристик ассоциации ИЖ и расстояния между ионами в растворе. Также приведены некоторые

результаты измерений и расчетов и описание погрешностей определения представленных в диссертации величин.

Обсуждение результатов начинается с рассмотрения электропроводности разбавленных растворов изученных ИЖ в ДМФА и ДМСО. Приведены полученные на основании теоретического уравнения Ли-Уитона, описывающего концентрационную зависимость электропроводности, величины предельной мольной электропроводности и констант ионной ассоциации. Проведен анализ термодинамические характеристики ассоциации ионов. Далее рассмотрена электропроводность концентрированных растворов ионных жидкостей. Обсуждается природа максимума на зависимости удельной электропроводности от концентрации. Как для разбавленных, так и для концентрированных растворов анализируются зависимости электропроводности от концентрации, температуры и диэлектрических свойств растворителя, при этом используются также полученные ранее данные по электропроводности растворов ИЖ в ацетонитриле.

Наиболее значимыми результатами, полученными Карпуничкиной И.А., являются:

1. Установление связи между величиной ЭП разбавленных растворов ИЖ и диэлектрическими характеристиками ДМФА и ДМСО.
2. Уравнение, основанное на обобщении полученной зависимости удельной ЭП от концентрации с использованием величин нормированной удельной электропроводности k/k_{\max} и нормированной концентрации c/c_{\max} , позволяющее оценивать величину удельной ЭП ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.
3. Расчет сольватных чисел ионов в разбавленных и концентрированных растворах исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО.

К **достоинствам** работы можно отнести:

1. Удачно подобраны пары ИЖ (с одинаковыми катионами или с одинаковыми анионами) и растворители, которые перспективны для практического применения.

2. Качественный литературный обзор, при подготовке которого использовался большой список первоисточников.

3. Обширный экспериментальный материал по электропроводности и плотности изученных ИЖ в ДМФА и ДМСО. Так, например, количество экспериментальных точек, приведенных только на рисунке 3.14 для концентрированных растворов более 1000.

В целом диссертационная работа оформлена хорошо. Материал диссертации изложен логично, ясным языком, полученные результаты проиллюстрированы качественными рисунками и таблицами.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы. По материалам диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ для опубликования основных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, а также тезисы докладов (11), представленных на российских и международных конференциях.

К числу замечаний, не влияющих на общую положительную оценку работы, можно отнести следующие:

1. В разделе 1.1.2 диссертации рассмотрены области применения ионных жидкостей. Поскольку в работе изучена их электропроводность, большее внимание следовало бы уделить использованию ионных жидкостей в качестве источников энергии, в которых проводимость является важной характеристикой.

2. В диссертации численные значения полученных экспериментальных данных представлены выборочно. Не ясен критерий выбора именно этих данных. В диссертации приведены ссылки на работы диссертанта, но не указано в каких работах можно ознакомиться с другими экспериментальными данными.

3. Дискуссионным является подход, используемый в работе для расчета концентраций, выше которых в растворах возможно образование ионных пар различных типов. Во-первых, расчет радиусов ионов и молекул растворителей

на основании экспериментальных значений мольного объема чистой ионной жидкости и растворителей является очень приблизительным. Более обоснованным было бы использование значений ванн-дер-ваальсовых радиусов. Во вторых, расстояние между ионами, которое рассчитывалось на основании величины объема раствора, приходящегося на 1 ион(молекулу) ионной жидкости(растворителя), является усредненной величиной всех ионных расстояний, которое для свободных ионов и находящихся в ионной паре различаются.

4. В работе установлено существование прямолинейной зависимости энергии активации удельной электропроводности растворов ионных жидкостей в зависимости от квадрата молярной концентрации (рис. 3.16б, уравнение (3.16)). Автор установил природу свободного члена (E_k^0) этой зависимости, но не высказал причину возрастания энергии активации пропорционально квадрату концентрации.

5. Имеется ряд неточностей, требующих уточнения. При анализ данных, приведенных в таблице 3.4, делается вывод, что «величина c_{\max} определяется размером катиона и слабо зависит от размера аниона; увеличение размера катиона приводит к уменьшению величины c_{\max} », хотя приведенные величины свидетельствуют об обратном. В первом пункте заключения говорится, что проведено исследование кинетических характеристик растворов. Полученные характеристики не являются кинетическим, правильнее их называть транспортными или динамическими. В таблицах 3.2, 3.8, 3.9 не указана размерность величин.

Приведенные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертационной работы И.А. Карпуничкиной. Полученные результаты надежны и представляют большой теоретический и практический интерес. Диссертация И.А. Карпуничкиной является законченной научно-исследовательской работой, выполненной на высоком научном уровне. Основные аспекты данного исследования могут быть интересны для специалистов в области физической химии растворов электролитов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4 «Физическая химия» в части п.2 (Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем), п.4 (Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия).

На основании всего вышесказанного считаю, что диссертационная работа И.А. Карпуничкиной «Электропроводность растворов ионных жидкостей в диметилформамиде и диметилсульфоксиде» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в п.2 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», (утверждено Приказом ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 1523ст от 17.09.2021), а ее автор, Карпуничкина Ирина Алексеевна, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент.
Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения науки «Институт химии
растворов им. Г.А. Крестова Российской
академии наук»

Сафонова Любовь Петровна

Сафонова Любовь Петровна
Шифр и наименование научной специальности,
по которой защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия
153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1
Рабочий телефон: +7(4932)351679
Рабочий e-mail: lps@isc-ras.ru

